

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED WEAR RESISTANCE

Patent number: JP60181155
Publication date: 1985-09-14
Inventor: ISHII SATOSHI; CHIBA TAKASHI; YAGI NORIO
Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- **international:** C08L25/08; C08L27/12; C08L35/06; C08L25/00;
C08L27/00; C08L35/00; (IPC1-7): C08L27/12;
C08L35/06
- **European:**
Application number: JP19840037091 19840228
Priority number(s): JP19840037091 19840228

[Report a data error here](#)

Abstract of JP60181155

PURPOSE: A thermoplastic resin composition having improved wear resistance and extremely improved chemical resistance, containing an aromatic vinyl unsaturated dicarboxylic acid imide copolymer and a fluorine-contained resin. **CONSTITUTION:** A thermoplastic resin (e.g., ABS, nylon 6, etc.) composition containing (A)>=15wt% copolymer having 35-75wt% aromatic vinyl monomer and 25-65wt% unsaturated dicarboxylic acid imide derivative, and (B) 1-40wt% fluorine-contained resin (preferably in a powdery state, having <=100μm average particle diameter). The copolymer A is obtained by copolymerizing the aromatic monomer (e.g., styrene, etc.) with an unsaturated dicarboxylic acid anhydride (e.g., aniline, etc.), and imidating the copolymer at 80-350 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-181155

⑬ Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)9月14日
C 08 L 35/06		7142-4 J	
/(C 08 L 35/06 27.12)		7349-4 J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

⑮ 発明の名称 耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-37091

⑯ 出 願 昭59(1984)2月28日

⑰ 発明者 石井聰 町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 千葉尚 町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 八木則夫 町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社中央研究所内

⑰ 出願人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明細書

1. 発明の名称 耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

芳香族ビニル単量体残基3.5~7.5重量%および不飽和ジカルボン酸イミド誘導体残基2.5~6.5重量%を含む共重合体を1.5重量%以上およびフッ素樹脂を1~4.0重量%含有することを特徴とする耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体およびフッ素樹脂を含有する耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

従来から、フッ素樹脂を含む耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物は知られている(特開昭50-340511、特開昭51-47043)。しかしながら、これらの熱可塑性樹脂組成物は、耐薬品性が低いため、用途が限定されている。

本発明は、この欠点を改良すべく試験研究を行なつた結果、芳香族ビニル単量体残基3.5~7.5重量%および不飽和ジカルボン酸イミド誘導体残基2.5~6.5重量%を含む共重合体(以下しばしば「芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体」という)を1.5重量%以上およびフッ素樹脂を1~4.0重量%含有する耐摩耗性樹脂組成物は耐薬品性が優れることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明の熱可塑性組成物は芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体と1~4.0重量%のフッ素樹脂からなるものであつてもよいが、フッ素樹脂を1~4.0重量%と芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸共重合体を少なくとも1.5重量%を含んでおれば、これに更にアクリロニトリル-アタジエン-ステレン共重合体、アクリロニトリル-アタジエン-ステレン-α-メチルステレン共重合体、アクリロニトリル-ステレン共重合体、アクリロニトリル-α-メチルステレン共重合体、アクリロニトリル-

アクリルゴム-ステレン共重合体、アクリロニトリル-エチレン、プロピレン系ゴム-ステレン共重合体、メチルメタクリレート-アクリエニーステレン共重合体、芳香族ポリカーボネート、ポリアレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン-6、ナイロン-6、6、ポリフェニレンサルファイドおよびポリスルホン等の熱可塑性樹脂を混合してもよい。

ここで芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体およびその製法について説明する。共重合体を構成する芳香族ビニル単量体としてステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエン、 β -アーチルステレン、クロロステレン等のステレン単量体およびその置換体であり、これらの中でステレンが特に好ましい。芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体は不飽和ジカルボン酸無水物を芳香族ビニル単量体と共重合させた後、アノミニアおよび第一級アミンと反応させてイミド誘導体にしても、又はマレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -

エチルマレイミド、 N -シクロヘキシルマレイミド、 N -フェニルマレイミド、 N -ナフチルマレイミド等のイミド単量体を直接芳香族ビニル単量体と共重合させたものでもよい。しかしながらこれら共重合体を調査する方法としては前者、すなわち不飽和ジカルボン酸無水物を芳香族ビニル単量体と共重合させた後にイミド化する方法が共重合性および経済性の点でより好ましい。

不飽和ジカルボン酸無水物としてはマレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸等の無水物があり、マレイン酸無水物が特に好ましい。イミド化反応に用いるアノミニアや第一級アミンは無水又は水溶性のいずれの状態であつてもよく、また第一級アミンの例としてメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、シクロヘキシルアミン等のアルキルアミンおよびこれらのクロル又はプロム置換アルキルアミン、アニリン、トリルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミンおよびクロル又はプロム置換

芳香族アミンがあげられるが、これらの中で特にアニリンが好ましい。

芳香族ビニル単量体と不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体のイミド化反応は、溶浴状態又は懸滴状態で行なう場合は通常の反応容器、例えばオートクレーブなどを用いるのが好ましく、塊状溶浴状態で行なう場合は脱揮発型のついた押出機を用いてもよい。イミド化反応の温度は約80~350°Cであり、好ましくは、100~300°Cである。80°C未満の場合には反応速度が遅く、反応に長時間を要し実用的でない。一方350°Cを越える場合は重合体の熱分解による物性低下をきたす。

イミド化反応時には脱媒を用いてもよく、その場合は第三級アミン、例えばトリエチルアミン等が好ましく用いられる。

本発明における芳香族ビニル単量体と不飽和ジカルボン酸イミド誘導体との共重合体中、芳香族ビニル単量体残基は35~75重量%であり、芳香族ビニル単量体残基の含有量が35重

量%未満であると芳香族ビニル化合物の特徴である成形性、寸法安定性が失なわれる。また不飽和ジカルボン酸イミド誘導体残基が25重量%未満では、成形物の耐熱性、耐熱性および耐薬品性が十分でなくなる。一方イミド誘導体残基が65重量%を越えると成形物の機械的強度が十分でなくなり、また成形性も著しく悪くなる。

芳香族ビニル単量体と不飽和ジカルボン酸イミド誘導体を含む共重合体には0~40重量%のゴム状重合体および/又は芳香族ビニル単量体、不飽和ジカルボン酸無水物および/又は不飽和ジカルボン酸イミド誘導体と共重合可能な単量体残基を0~40重量%含むことがある。ゴム状重合体としてはアクリジン重合体、アクリジンと芳香族ビニルとのプロック共重合体、アクリル酸エステル重合体およびアクリル酸エステ

ルとこれと共に重合可能なビニル単量体との共重合体等が用いられる。芳香族ビニル単量体、不飽和ジカルボン酸無水物およびノアシカルボン酸イミド誘導体と共に重合可能な単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エーグロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、メチルアクリル酸エステル、エチルアクリル酸エステル、ブチルアクリル酸エステル等のアクリル酸エステル単量体、メチルメタクリル酸エステル、エチルメタクリル酸エステル等のメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸単量体、アクリル酸アミドおよびメタクリル酸アミド等がある。

本発明に用いられるフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリクロロトリフ

ルオロエチレン等があげられる。

本発明に用いられるフッ素樹脂は粉末状であることが望ましく、その平均粒径は100ミクロン以下が好ましい。100ミクロンを超えた粒径の場合は、樹脂中の分散が充分に行かない難く、また機械的特性も低下するので好ましくない。

本発明の耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物には、安定剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、着色剤、タルク、シリカ、クレー、マイカ、炭酸カルシウム等の充填剤およびMgS₂等が含有されていてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来の耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に比べ耐溶剤性に著しく優れているため、高硬度の耐薬品性が要求される分野において特に有利に使用され

ることができる。

以下本発明をさらに実施例によつて説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。なお実施例中の部、%はいずれも重量基準で表わした。

実験例①

撹拌機を備えたオートクレーブ中にステレン60部、メチルエチルケトン100部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を83℃に昇温し、無水マレイン酸40部とベンゾイルペーオキサイド0.15部をメチルエチルケトン200部に溶解した溶液を8時間で逐漸的に添加した。添加後さらに3時間温度を83℃に保つた。粘稠な反応液の一部をサンプリングしてガスクロマトグラフィーにより未反応単量体の定量を行なつた結果、重合率はステレン94.5%、無水マレイン酸99%であった。ここで得られた共重合体溶液に無水マレイン酸に対し当量のアニリン38部、トリエチルアミン0.3部を加え140℃で7時間反応させた。反応溶液

にメチルエチルケトン200部を加え、室温まで冷却し、激しく撹拌したメタノール1500部に注ぎ、析出、汎別、乾燥しイミド化重合体を得た。C-13 NMR分析より無水マレイン酸イミド基への転化率は98%であった。このイミド化重合体は不飽和ジカルボン酸イミド誘導体としてのN-フェニルマレイイミド単位を54.6%含む共重合体であり、これを重合体Aとした。実験例②

実験例①と同様のオートクレーブ中にステレン60部、メチルエチルケトン100部、小片状に切断したポリブタジエン10部を仕込み、室温で一夜夜撹拌しゴムを溶解した後、系内を窒素ガスで置換し、温度を83℃に昇温した。無水マレイン酸40部とベンゾイルペーオキサイド0.075部およびアゾビスイソブチロニトリル0.075部をメチルエチルケトン200部に溶解した溶液を8時間で逐漸的に添加した。これ以降は実験例①と全く同じ操作を行なつた。重合率はステレン96%、無水マレイン酸99%

多であつた。このイミド化重合体は不飽和ジカルボン酸イミド誘導体としてのN-フェニルマレイイド単位を4.9.9%含む共重合体であり、これを重合体Bとした。

実験例(3)

実験例(1)と同様のオートクレーブ中にステレン50部、アクリロニトリル10部を仕込み、実験例(1)のベンゾイルペーパーオキサイド0.15部をアゼビスイソアラニトリル0.15部に代え、アニリン38部をアニリン30部およびメチルアミン2.67部に代えた以外は実験例(1)と全く同じ操作を行なつた。重合率は、ステレン9.8%、アクリロニトリル9.1%、無水マレイン酸9.8%であつた。純無水物基のイミド基への転化率は9.9%であつた。このイミド化重合体は不飽和ジカルボン酸イミド誘導体としてのN-フェニルマレイイドおよびN-メチルマレイイド単位を5.2.5%含む共重合体であり、これを重合体Cとした。

実験例(4)

(電気化学工業株式会社製、GR-2000)を1.9部、平均粒径1.00ミクロンのポリテトラフルオロエチレンを20部およびこれら重合体1.00部に対しトリスアリルホスフライド1部、オクタタジル3-(3,5-ジターシアリブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオオート0.5部をヘンシェルミキサーにより混合後、マンド付押出機で押出しペレット化し、射出成形機にて、試験片を作成した。このようにして作成した成形物の物理試験を行ないその結果を第1表に示した。

実験例1~6

実験例(1)~(4)で得られた重合体A~D、平均粒径1.00ミクロンのポリテトラフルオロエチレンおよび市販熱可塑性樹脂を第1表に示す割合で実験例1と同様の方法で混合、ペレット化し、成形し、それぞれの物理試験を行ないその結果を第1表に示した。なお前記組成物にはオクタタジル3-(3,5-ジターシヤリブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオオート

ポリアタジエンラテックス1.43部(圓形分3.5%、重量平均粒径0.35μ、ゲル含率9.0%)、ステアリン酸カリウム1部、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部、テトラソジウムエチレンジアミンテトラアセテイクアシソド0.03部、硫酸第1級0.003部および水1.50部を5.0Lに加熱し、これにステレン7.0%およびアクリロニトリル3.0%よりなる単量体混合物50部、L-ドデシルメルカブタン0.2部、キユメンハイドロペーパーオキサイド0.15部を6時間で連続浴加し、さらに蒸発後6.5℃に昇温し2時間重合した。重合率はガスクロマトグラフイー分析よりステレン9.8%、アクリロニトリル9.7%であつた。得られたラテックスに液化防止剤を添加した後、塩化カルシウムで凝固、水洗、乾燥後白色粉末としてグラフト共重合体を得た。これを重合体Dとした。

実験例1

実験例(1)で得られた重合体Aを3.7部、実験例(4)で得られた重合体Dを2.4部、ABS樹脂

0.5部を添加した。また市販の熱可塑性樹脂で用いたポリカーボネートは三液化成社品グレード7025A、AS樹脂は電気化学工業株式会社品グレードAS-XGBである。

比較例1~2

ポリカーボネートおよびポリテトラフルオロエチレンを第1表に示す割合で実験例1と同様の方法で混合、ペレット化し、成形し、それぞれの物理試験を行ないその結果を第1表に示した。

なお物性的制限は下記の方法によつた。

(1)摩擦系数…東洋ボールドウインEFM3型に上り測定。内径2.0mm、外径2.5.6mm、高さ1.5mmの円筒形の試験片を作成し、相手材質に直径5.0mmの炭素鋼(8-55C)を用いて、荷重1.5kg/cm²、速度0.5mm/sec、時間4時間で行なつた。

(2)耐溶性品性(ストレス・クラック)…ダンベル片(1.69mm×1.2.8mm×3.2mm)を圓形に示すような装置に固定させてストレスを

加え、これを被品中に没し、外観により判定した。モーター油はニッサン純生5星7.5W-10全地域オールシーズンヘビーデューティ、ブレーキ油は昭石ブレーキフュールHDを使用した。

第1表

	組成			摩擦量 (mm/4hrs)	耐薬品性 (ストレス・クラック)					
	重合体A 37部	重合体D 24部	A B S樹脂 19部		ガソリン	モーター油	ブレーキ油	氷酢酸	四塩化炭素	ジオクタフル オブレート
実施例1	重合体A 37部	重合体D 24部	A B S樹脂 19部	0.04	◎	◎	△	△	◎	◎
＊2	重合体B 50部	重合体D 30部		0.02	○	○	△	△	○	△
＊3	重合体B 55部	重合体D 35部		0.03	○	○	△	△	○	△
＊4	重合体A 14部	重合体B 43部	A B S樹脂 33部	0.01	○	○	◎	○	○	◎
＊5	重合体C 54部	重合体D 18部	ポリカーボネート 18部	0.01	◎	○	△	×	△	△
＊6	重合体A 50部	重合体D 30部	A S樹脂 10部	0.02	△	○	△	△	◎	△
比較例1	ポリカーボネート 80部			0.02	×	○	×	×	×	◎
＊2	ポリカーボネート 90部			0.01	×	○	×	×	×	△

耐薬品性判定基準

× … 1分以内にクラック発生又は折れる。

△ … 1時間以内にクラック発生又は折れる。

◎ … 24時間以内にクラック発生又は折れる。

○ … 24時間以上変化なし。

4. 図面の簡単な説明

図面は熱可塑性樹脂組成物の耐薬品性試験に用いた装置の概略説明図である。

1…ダンペル固定台、2…固定具、3…ダンペル。

特許出願人 健氣化学工業株式会社

